

## Плазменные колебания в молекулах фуллеренов при электронном захвате

Р. Ф. Туктаров<sup>1)</sup>, Р. Ф. Ахметьянов, Е. С. Шиховцева, Ю. А. Лебедев, В. А. Мазунов

Институт физики молекул и кристаллов Уральского научного центра РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2004 г.

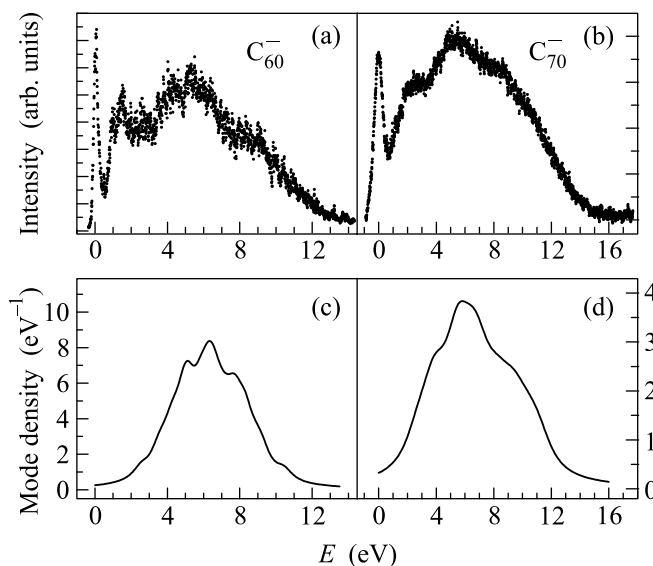
После переработки 14 января 2005 г.

Аномально большой диапазон энергии при образовании долгоживущих отрицательных молекулярных ионов в процессе захвата электронов молекулами фуллеренов объяснен возбуждением в последних коллективных электронных (плазменных) колебаний. На основе модели Томаса–Ферми предложена модель таких возбуждений для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , которая дала хорошую корреляцию между экспериментальными кривыми резонансного захвата электронов и теоретическими зависимостями плотности колебательных мод плазменных колебаний от энергии.

PACS: 61.46.+w, 71.45.Gm

**Введение.** В отличие от диссоциативного захвата электронов многоатомными молекулами, который для всего многообразия органических соединений имеет место в диапазоне 0–15 эВ, недиссоциативное присоединение электронов с образованием долгоживущих (регистрируемых масс-спектрометрически) отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) может происходить либо при тепловых энергиях электронов ( $SF_6^-$  [1, 2] и др.), либо при надтепловых энергиях [3, 4], но не выше 3–4 эВ, когда пики ОМИ наблюдаются сразу в нескольких резонансах.

Между тем исследования электронного захвата молекулами фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  уже в первых экспериментах [5–7] показали чрезвычайно широкий диапазон энергии электронов (0–15 эВ), при котором в газовой фазе образуются ОМИ. Причем четко выделяются узкий “тепловой” резонанс с максимумом вблизи  $\sim 0$  эВ и широкая “колоколообразная” полоса с собственной сложной структурой и несколькими локальными максимумами (см., например, рисунок). Такое необычное взаимодействие электронов с фуллеренами (и их некоторыми производными [8]) может быть связано с возбуждением в них коллективных электронных колебаний [9]. При этом налетающий избыточный электрон тратит на возбуждение таких плазменных колебаний всю энергию и с близкой к нулю энергией сам захватывается молекулой. Похожий механизм образования долгоживущих ОМИ для молекул известен как резонанс Фешбаха с электронным и/или колебательным возбуждением молекулы-мишени при условии положитель-



Экспериментальные кривые эффективного выхода резонансного захвата электронов молекулами фуллеренов  $C_{60}$  (a),  $C_{70}$  (b) и соответствующие функции распределения мод плазменных колебаний (c, d)

ной величины сродства к электрону в основном или электронно-возбужденном состоянии [2]. Но абсолютные величины энергий в том и другом случаях сильно разнятся – энергия коллективных электронных возбуждений может во много раз превышать энергию электронного и колебательного переходов.

Следует отметить, что в экспериментах по электронному удару [10–12] также было обнаружено возбуждение коллективных электронных колебаний, которое ответственно за диссоциативную ионизацию и фрагментацию нейтральных и заряженных фулле-

<sup>1)</sup>e-mail: renatuk@anrb.ru

ренов высокоэнергетическими (0.01–1 кэВ) электронами. При этом вклад от плазмонов в эффективное сечение процесса экспериментально проявлялся в виде бесструктурной резонансной полосы в интервале энергий 10–50 эВ, положение, форма и ширина которой слабо коррелировала с зарядовым состоянием иона фуллерена и его массой [12]. Между тем очевидно, что ее интенсивность и локализация должны зависеть от числа валентных (коллективизированных) электронов в молекуле фуллерена, тогда как форма может определяться доминированием тех или иных плазменных мод, проявляющихся в различных экспериментальных условиях их возбуждения [13]. Такая возможность разделения плазменных мод в фуллеренах может быть реализована в методе масс-спектрометрии отрицательных ионов, в котором возбуждение осуществляется низкоэнергетическими электронами по более “мягкому” механизму резонансного электронного захвата [5, 7], нежели в экспериментах по электронному удару, где разрешение по энергии относительно невелико.

Целью настоящей работы являлась разработка количественной модели плазменных колебаний в молекулах фуллеренов при электронном захвате, которая учитывала бы геометрические параметры фуллеренового скелета и неравномерность распределения электронной плотности по поверхности молекулы, в результате чего на основе теоретических расчетов функций распределения мод плазменных колебаний получают объяснение экспериментальные данные по резонансному захвату электронов фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

**Эксперимент.** Экспериментальные исследования процессов взаимодействия свободных молекул фуллерена с электронами выполнены с использованием лабораторного масс-спектрометра отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов [7]. Идея метода детально описана в [2, 3] и применительно к фуллеренам заключается в следующем. Генерируемый в результате нагрева образца (до температур 600–700 К) коллимированный молекулярный пучок  $C_{60}$  поступал в камеру ионизации, где пересекался под прямым углом с контролируемым по энергии пучком электронов (0–30 эВ), энергетическое распределение последнего (ширина на полувысоте) было не хуже  $\sim 0.4$  эВ. Образующиеся в результате захвата электронов отрицательные ионы селективируются по массам статическим магнитным анализатором. Метод предполагает запись так называемых кривых эффективного выхода – зависимости интенсивности ионного тока от энергии ионизирующих электро-

нов для всех образующихся отрицательных ионов. Собственно масс-спектр и представляет собой полный набор таких кривых. В отличие от других “обычных” многоатомных молекул, масс-спектр фуллеренов состоит из единственного пика молекулярного иона с соответствующим набором изотопных пиков. Типичные экспериментальные кривые резонансного захвата электронов молекулами фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  представлены на рисунке а, б.

**Модель.** Простейшей моделью, которая применяется для этих объектов, является гидродинамическая модель поверхностных плазмонов [14]. Она рассматривает электроны как некую заряженную жидкость на сферической поверхности молекулы фуллерена. Если считать, что с ростом числа атомов углерода концентрация электронов  $N$  на поверхности молекулы фуллерена не изменяется (размеры гексагонов и пентагонов в первом приближении можно считать постоянными), а радиус молекулы фуллерена растет пропорционально  $\sqrt{N}$ , то, согласно этой модели, энергия поверхностных плазмонов должна быть пропорциональной  $N^{-1/4}$ ; зависимость величины энергетического диапазона образования ОМИ от числа атомов должна быть такой же. Действительно, для ряда фуллеренов  $C_n$ , где  $n = 60, 70, 76, 78, 84, 90$ , с ростом числа атомов наблюдается смещение максимума высокоэнергетического резонанса в сторону меньших энергий. Однако диапазон образования ОМИ при этом возрастает с  $\sim 13$  эВ для  $C_{60}$  до  $\sim 20$  эВ для  $C_{90}$ . Эти различия в расположении максимума распределения и диапазоне образования могут быть связаны с тем, что модель не учитывает геометрических факторов, зависящих как от формы молекулы, так и от распределения электронов по поверхности (сферической можно считать только молекулу  $C_{60}$ ). По-видимому, именно с пренебрежением геометрическими факторами возникают трудности по использованию подходов [15, 16] для объяснения экспериментальных данных по резонансному захвату электронов даже для  $C_{60}$ . Ниже предлагается модель возбуждения плазменных колебаний в молекулах фуллеренов, в которой рассматривается движение электронной жидкости в поле положительно заряженных ионов фуллеренового остова с учетом несферичности формы и неравномерности распределения электронов по поверхности.

Будем исходить из микроскопической квантовой гидродинамики для фермионов [17, 18]. Как известно, решение систем уравнений для квантовой гидродинамики может образовывать бесконечную цепочку незамкнутых уравнений. Для замыкания систем уравнений, как и в [17, 18], вводится модель Томаса–

Ферми и тогда уравнения непрерывности и баланса импульса примут вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla(n(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)) &= 0, \\ m_e \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \nabla \right) v^{\alpha}(\mathbf{r}, t) + \\ + \nabla^{\alpha}(W(\mathbf{r}, t) - e\Phi(\mathbf{r}, t)) &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\Phi(\mathbf{r}, t)$  – суммарный потенциал поля электронов и ионов, а  $\mathbf{v}$  – аналог скорости в классической гидродинамике.  $W(\mathbf{r}, t)$  представляет собой энергию в модели Томаса–Ферми, и в случае, когда мы рассматриваем не объемную плотность электронов  $n(\mathbf{r}, t)$ , а поверхностную –  $\sigma(\mathbf{r}, t)$ ,  $W(\mathbf{r}, t)$ , можно представить (без учета обменных и спиновых поправок) в виде

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar^2}{4\pi m_e} \sigma(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

В стационарном случае ( $v = 0$ ) система (1) переходит в уравнение Томаса–Ферми

$$W(\mathbf{r}) - e\Phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (3)$$

**а) Сферический фуллерен C<sub>60</sub>.** Рассматриваем молекулу C<sub>60</sub> как сферу с жестко зафиксированными ионами углерода по поверхности сферы с координатами  $\theta_k, \varphi_k = \Omega_k$  ( $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ ). В случае поверхностного распределения электронов  $n(\mathbf{r}, t) = \delta(r - R) \sigma(\mathbf{r}, t)$  и решение уравнения (3) в стационарном случае имеет вид

$$\sigma_0(\Omega) = \sigma_0 + \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \phi_{lm}^{60} \xi_l Y_{lm}(\Omega),$$

где  $Y_{lm}(\Omega)$  – сферическая функция Лежандра,

$$\sigma_0 = \frac{N}{4\pi R^2}, \quad \phi_{lm}^{60} = \sum_{k=1}^N Y_{lm}^*(\Omega_k),$$

$$\xi_l = \left[ 1 + (2l + 1) \frac{a_B}{4R} \right]^{-1}$$

( $a_B$  – боровский радиус). В случае нестационарных процессов решение для поверхностной плотности распределения электронов ищем в виде

$$\sigma(\Omega, t) = \sigma_0(\Omega) + \sum_{lm} \sigma_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega),$$

где  $\sigma_{lm}(t) = \sigma_{lm} e^{i\omega_{lm} t}$ . Решения системы (1) дают собственные частоты колебаний плазменного типа

$$\omega_{lm}^2 = \omega_p^2 \frac{l(l+1)}{2l+1} 4\pi \lambda_m^{(l)}, \quad (4)$$

где  $\lambda_m^{(l)}$  – собственные значения матрицы

$$A_{m_1 m_2}^{(l)} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_{lm_1}(\Omega_k) Y_{lm_2}^*(\Omega_k)$$

для определенного значения  $l$ . Выражение (4) было получено при условии, что  $\xi_l \sim 1$ , и это налагает ограничение по  $l \ll 2R/a_B - 1/2 = L_{\max} \sim 11$ . При  $l > L_{\max}$  получаются комплексные значения частот, что отвечает затуханию плазменных колебаний.

**б) Сфероидальные фуллерены C<sub>70</sub>.** Рассмотрим молекулу C<sub>70</sub> в сфероидальной (софокусной,  $c = \text{const}$  – фокус) системе координат  $x = c\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos\varphi$ ,  $y = c\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin\varphi$ ,  $z = c\mu\nu$ . При  $\mu = \mu_0 = 1/\varepsilon$  получим  $\varepsilon = 0.561$ ,  $R/c = 1.462$ , то есть молекула C<sub>70</sub> имеет форму сфероиды – вытянутой вдоль оси  $z$  сферы с эксцентриситетом  $\varepsilon$ . В случае поверхностного распределения электронов потенциалы полей электронов и ионов при  $\mu = \mu_0$  имеют соответственно вид

$$\begin{aligned} \Phi^e(\mu_0, \Omega) &= 8\pi e^2 c g(\mu_0) \times \\ &\times \sum_{lm} \frac{(-1)^m}{2l+1} \sigma_{(0)lm}(\mu_0) \Theta_{lm}(\mu_0) Q_{lm}(\mu_0) Y_{lm}(\Omega), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi^{ion}(\mu_0, \Omega) &= \frac{8\pi e^2}{c} g(\mu_0) \times \\ &\times \sum_{lm} \frac{(-1)^m}{2l+1} \phi_{lm}^{70}(\mu_0) \Theta_{lm}(\mu_0) Q_{lm}(\mu_0) Y_{lm}(\Omega). \end{aligned}$$

Здесь  $e$  – заряд электрона, а функции

$$\Theta_{lm}(\mu_0) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{lm}(\mu_0),$$

$$Q_{lm}(\mu_0) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} K_{lm}(\mu_0),$$

где  $P_{lm}(\mu_0)$  и  $K_{lm}(\mu_0)$  – присоединенные функции Лежандра первого и второго родов, соответственно, а

$$\phi_{lm}^{70}(\mu_0) = \frac{1}{\sqrt{\mu_0^2 - 1}} \sum_{k=1}^{70} \frac{Y_{lm}^*(\Omega_k)}{\sqrt{\mu_0^2 - \nu_k^2}},$$

( $Y_{lm}(\Omega) = \Theta_{lm}(\nu) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$ ,  $\Omega = \langle \nu, \varphi \rangle$ ). Стационарное решение уравнения (3) имеет вид

$$\sigma_0(\Omega) = \frac{1}{c^2} \sum_{lm} \phi_{lm}^{70}(\mu_0) \xi_{lm}(\mu_0) Y_{lm}(\Omega),$$

где

$$\begin{aligned} \xi_{lm}(\mu_0) &= \\ &= \left[ 1 + (2l + 1) \frac{(-1)^m a_B}{8\pi e^2 c g(\mu_0) \Theta_{lm}(\mu_0) Q_{lm}(\mu_0)} \right]^{-1}. \end{aligned}$$

Для нестационарных процессов поверхностное распределение электронов ищем в виде

$$\sigma(\Omega, t) = \sigma_0(\Omega) + \sum_{lm} \sigma_{lm}(\mu_0, t) Y_{lm}(\Omega),$$

где принято  $\sigma_{lm}(\mu_0, t) = \sigma_{lm}(\mu_0) e^{i\omega_{lm}t}$ . Незатухающие колебания плазменного типа определяются из решения системы (1) следующим образом:

$$\omega_{lm}^2 = \omega_p^2 8\pi \left(\frac{R}{c}\right)^3 \left[l(l+1) + \frac{m^2}{\mu_0^2 - 1}\right] \times \frac{(-1)^m}{2l+1} \Theta_{lm}(\mu_0) Q_{lm}(\mu_0) A_{lm}(\mu_0), \quad (5)$$

где

$$A_{lm}(\mu_0) = \frac{1}{\sqrt{\mu_0^2 - 1}} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{70} \frac{|Y_{lm}(\Omega_k)|^2}{\sqrt{\mu_0^2 - \nu_k^2}}.$$

Выражение (5) получено при условии, что  $\xi_{lm}(\mu_0) \sim 1$ ; нарушение этого условия приводит к затухающим типам решений системы (1).

**Обсуждение.** Процесс захвата электронов молекулой фуллерена, согласно предложенной модели, представляется следующим. Если энергия налетающего электрона равна или близка к энергии какой-либо плазменной моды, то он возбуждает эту моду, теряет при этом свою энергию и затем с нулевой энергией захватывается молекулой. Каждая колебательная мода имеет собственное энергетическое распределение, причем эти функции распределения могут перекрываться. Поэтому электрон с фиксированной энергией может возбудить одну из нескольких возможных мод. Очевидно, что чем больше в данном диапазоне энергий имеется различных мод, тем выше вероятность образования ОМИ, а следовательно, выше интенсивность сигнала при получении экспериментальных кривых эффективного выхода ионов.

Для сравнения экспериментальных данных с расчетными необходимо построить зависимость плотности колебательных мод плазмонов от частоты  $g(\omega)$  или, соответственно, энергии колебаний. Для этого необходимо произвести численное решение системы уравнений (1), получив набор собственных частот колебаний  $\omega_{lm}$  и заменив их гауссианами  $\Gamma$  с дисперсией, равной ширине электронного распределения, просуммировать во всем диапазоне энергий  $g(\omega) \approx \sum_{lm} \Gamma(\omega - \omega_{lm})$ .

Результаты численных расчетов плотности мод плазменных колебаний представлены на рисунке с, д вместе с соответствующими экспериментальными кривыми резонансного захвата электронов молеку-

лами фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Как видим, наблюдается хорошая корреляция между этими кривыми: совпадают как диапазоны образования ОМИ для обоих видов фуллеренов, так и положения основных максимумов и других локальных особенностей. Некоторые различия между экспериментальными и расчетными кривыми заметны лишь в области низких энергий, особенно в случае  $C_{60}$  (рисунок а). По нашим расчетам, наименьшая энергия колебательной моды для  $C_{60}$  составляет  $\sim 2,55$  эВ. Сечение образования ОМИ нелинейным образом зависит от энергии электронов: с ее уменьшением время взаимодействия электрона с молекулой и, следовательно, сечение образования увеличиваются [1, 2], что и приводит к относительному возрастанию плотности низкоэнергетических плазменных мод. Узкие же пики на экспериментальной кривой в области тепловых энергий ( $\leq 2$  эВ) связаны с наличием так называемых одночастичных резонансов [2], не имеющих отношения к коллективным возбуждениям, и поэтому не учитываемых данной моделью.

Общий подход к изучению коллективных колебаний фуллеренов, представленный в данной работе, не ограничивается молекулами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Экспериментальное и теоретическое исследования молекул высших фуллеренов с существенным отклонением от сферической формы, а также фторированных и гидрированных фуллеренов будет предметом наших следующих работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке (Е. С. Ш.), программы ОФН РАН "Новые материалы и структуры" (контракт # 10002-251/ОФН), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 05-02-97902, # 05-02-16450, # 05-03-32372).

1. L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, J. Phys. and Chem. Ref. Data **29**, 267 (2000).
2. В. И. Хвостенко, *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии*, М.: Наука, 1981.
3. В. И. Хвостенко, В. А. Мазунов, В. С. Фалько и др., *Химическая физика* **1**, 915 (1982).
4. Ю. В. Васильев, В. А. Мазунов, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 129 (1990).
5. M. Lezius, P. Scheier, and T. D. Mark, *Chem. Phys. Letters* **203**, 232 (1993).
6. T. Jaffke, E. Illenberger, M. Lezius et al., *Chem. Phys. Lett.* **226**, 213 (1994).
7. Yu. V. Vasil'ev, R. F. Tuktarov, and V. A. Mazunov, *Rapid Commun. in Mass Spectrometry* **11**, 757 (1997).
8. Yu. V. Vasil'ev, O. V. Boltalina, R. F. Tuktarov et al., *Int. J. Mass Spect. and Ion Processes* **173**, 113 (1998).

9. C. Bulliard, M. Allan, and S. Leach, *Chem. Phys. Letters* **209**, 434 (1993).
10. S. Matt, B. Dunser, M. Lezius et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 1880 (1996).
11. D. Hathiramani, K. Aichele, W. Arnold et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3604 (2000).
12. P. Scheier, H. Deutsch, K. Becker, and T. D. Mark, *Int. J. Mass Spectrom.* **233**, 293 (2004).
13. L. G. Gerchikov, P. V. Efimov, V. M. Mikoushkin, and A. V. Solov'yov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2707 (1998).
14. G. Barton and C. Eberlin, *J. Chem. Phys.* **95**, 1512 (1991).
15. G. F. Bertsch, A. Bulgak, D. Tomanek, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2690 (1991).
16. A. Bulgak and N. Ju, *Phys. Rev.* **B46**, 4297 (1991).
17. Л. С. Кузьменков, С. Г. Максимов, В. В. Федосеев, *ТМФ* **126**, 136 (2001).
18. Л. С. Кузьменков, С. Г. Максимов, В. В. Федосеев, *ТМФ* **126**, 258 (2001).